

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Juni 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/048716 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 59/14**, 59/16, C08K 3/38, 5/19, C08G 14/10 // (A01N 59/16, 33:12, 59/16, 33/12)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013219

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. November 2004 (17.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 54 245.0 18. November 2003 (18.11.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AMI AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JAVOR, Tatjana [AT/AT]; Hausschildweg 16, A-4030 Linz (AT). SCHWE-SIG, Arthur [AT/AT]; Kudlichstrasse 14, A-4020 Linz (AT).

(74) Anwalt: GROSS, Felix; c/o Patentanwälte Maikowski & Ninnemann, Postfach 15 09 20, 10671 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zwei-Buchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ANTI-BACTERIAL ADDITIVE

(54) Bezeichnung: ANTIBAKTERIELLES ADDITIV

(57) Abstract: The invention relates to an anti-bacterial additive for melamine resins, in particular for melamine-formaldehyde or melamine-urea-formaldehyde resins. Said additive is characterised in that it comprises at least one borate salt and a quaternary ammonium compound as the anti-bacterial active ingredients. As a result of the small number of individual constituents, said additive can be easily incorporated into the melamine resin, is extremely compatible with the latter and has an effective, long-lasting anti-bacterial action.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin/Formaldehyd oder Melamin/Harnstoff/Formaldehyd Harze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein Boratsalz und eine quaternäre Ammoniumverbindung als antibakteriellen Wirkstoffe aufweist. Dieses Additiv ermöglicht aufgrund seiner nur wenigen Einzelkomponenten eine einfache Einarbeitbarkeit in das Melaminharz sowie eine gute Kompatibilität und eine effektive und dauerhafte antibakterielle Wirkung im Melaminharz.

WO 2005/048716 A1

Antibakterielles Additiv

Die Erfindung betrifft ein antibakterielles Additiv für Melaminharze gemäß

5 Anspruch 1, ein antibakterielles Melaminharz gemäß Anspruch 16, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Melaminharzes gemäß Anspruch 17, ein antibakterielles Laminat gemäß Anspruch 21, ein Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Laminates gemäß Anspruch 22 sowie die Verwendung eines antibakteriellen Laminates gemäß Anspruch 24.

10

Melaminharze finden vielfache industrielle Anwendung beispielsweise für die Beschichtung von Oberflächen oder auch für die Herstellung von dekorativen Laminaten. Unter den Melaminharzen haben Melamin – Formaldehyd - und Melamin / Harnstoff - Formaldehydharze die größte technische Bedeutung. Durch ihre ausgezeichneten Eigenschaften wie Kratzfestigkeit, Flammfestigkeit, chemische und mechanische Beständigkeit sowie ihre Härte sind sie überaus geeignet für stark beanspruchte Gegenstände und vor allem Oberflächen des täglichen Gebrauchs. Klassische Anwendungen von Melaminharzen sind beispielsweise in Form von Melaminharzlaminate für Fußböden oder für

15 Möbeloberflächen.

20

Aufgrund steigenden weltweiten Bedarfs solcher Laminate und Einsatz auch in Bereichen, in denen hygienisch kritische Bedingungen herrschen, besteht Nachfrage an Oberflächen mit antibakteriellen Eigenschaften. Antibakteriell bedeutet, dass die Gesamtkeimanzahl auf der betreffenden Oberfläche über einen gewissen Zeitraum lang konstant oder sogar abnehmend ist. Speziell in dichtbevölkerten Regionen mit bedenklichen epidemiologischen Rahmenbedingungen im Wohnbereich und im öffentlichen Bereich schaffen antibakterielle Oberflächen die Grundlage für ein Anheben der Lebensqualität und der Gesundheit der Bevölkerung. Darüber hinaus bieten beispielsweise im Bereich von Krankenhäusern und Biolabors antibakterielle Oberflächen zusätzliche Sicherheit vor Kontaminationen.

25

30

Aus der JP 61258079 A sind antibakterielle Polyesterfasern bekannt, welche eine antibakterielle Wirksubstanz sowie Alkylenglykol enthaltende Acrylkomponenten oder Melaminkomponenten enthalten und eine dauerhafte antibakterielle Wirkung aufweisen.

5

Aus der Literatur sind weiters Additive bekannt, die Melaminharze antibakteriell ausstatten.

Die JP 08073702 A betrifft beispielsweise antibakterielle Melaminharze, die eine 10 Mischung von Aluminium-, Magnesium- und Siliziumoxiden sowie elementares Silber und Zink als antibakteriellen Wirkstoff enthalten. Damit können antibakterielle Eigenschaften für bis zu 48 Stunden erreicht werden. Der Nachteil dieses Additives ist seine kurz andauernde antibakterielle Eigenschaft und die große Anzahl an antibakteriellen Einzelkomponenten; je mehr Einzelkomponenten 15 einem Melaminharz zugegeben werden, umso schwieriger ist es, alle Bestandteile der Harzflotte mengenmäßig optimal aufeinander abzustimmen.

In der JP 07329265 A wird ebenfalls ein antibakterielles Melaminharz in Form eines dekorativen Panels beschrieben. Ein Overlay Papier wird mit einem 20 antibakteriellen Melaminharz imprägniert und anschließend mit einem oder mehreren phenolharzgetränkten Kermppapieren zu einem Laminat verpresst. Das Melaminharz erhält seine antibakteriellen Eigenschaften durch eine der Komponenten Silber, Benzalkonium, Cetylpyridinium oder Isopropylmethylphenol. Um die antibakterielle Komponente kompatibel mit dem Melaminharz zu machen, 25 muss sie in einem separaten Verarbeitungsschritt auf ein laminares Phosphat als Trägermaterial aufgebracht werden. Erst in dieser Form kann sie dem Melaminharz zugegeben werden.

Die WO 03/009827 A1 betrifft Melaminharze, die antimikrobiale Substanzen 30 enthalten. Die antimikrobiale Komponente ist dabei eine Mischung aus einem Diphenyletherderivat und Orthophenylphenol, einer Substanz mit unerwünscht hohem Dampfdruck, deren Einsatz nur in speziellen Fällen gerechtfertigt ist. Nachteilig an dieser Mischung ist, dass es leicht von der Harzoberfläche

ausgewaschen werden kann, so dass die antibakterielle Wirkung mit der Zeit abnimmt.

Als weitere antibakterielle Komponenten sind beispielsweise Zink- oder

5 Natriumpyrithione, Azole, Hydrochlorid, Carbanilid sowie Silber, Kupfer und Zink in Zeolit oder amorphem Glaspulver beschrieben. Da einige dieser Komponenten mit dem Melaminharz reagieren können, müssen sie vor dem Zusatz zum Melaminharz in ein mit dem Melaminharz kompatibles Trägermaterial eingekapselt werden, was einen zusätzlichen hohen Arbeitsaufwand bedeutet.

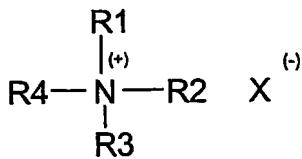
10

Die US 6248342 B1 beschreibt antibakterielle Laminate, in deren melaminharzgetränkten Oberfläche eine anorganische, ein Metallion enthaltende antibakterielle Wirksubstanz eingearbeitet ist. Als antibakterielle Wirksubstanz werden bevorzugt Zeolite verwendet, welche Metallionen wie beispielsweise Ag,

15 Cu, Zn, Hg, Sn, Pb, Bi, Cd, Cr oder Mischungen davon enthalten. Durch Ionenaustauschprozesse gelangen die Metallionen an die Laminatoberfläche und ermöglichen so die antibakterielle Wirkung. Nachteilig dabei ist, dass die Metallionen während des Ionenaustauschprozesses in deren Oxide, Hydroxide oder sonstige Salze umgewandelt werden können, sich in dieser Form an der 20 Laminatoberfläche absetzen und somit dort die antibakterielle Wirkung abschwächen. Ein weiterer Nachteil aus gesundheitlicher Sicht ist der Einsatz von Schwermetallen bei Verwendung dieser Zeolite.

Es stellte sich demnach die Aufgabe, ein antibakterielles Additiv für Melaminharze 25 zu entwickeln, welches obengenannte Nachteile nicht aufweist. Neben einer effektiven und dauerhaften antibakteriellen Wirkung werden an ein solches Additiv weitere Anforderungen gestellt. Es soll möglichst keine gesundheitlich bedenklichen Substanzen enthalten und es soll die charakteristischen Material- und Verarbeitungseigenschaften wie Imprägnier- und Härtungsverhalten des 30 Melaminharzes nicht negativ beeinflussen. Weiter soll das Additiv in möglichst einfacher Art und Weise in das Melaminharz eingearbeitet werden können. Darüber hinaus soll es mit dem Harz kompatibel sein und dauerhaft in das Melaminharz eingebunden sein.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin / Formaldehyd oder Melamin / Harnstoff / Formaldehyd Harze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass es mindestens ein Boratsalz als antibakteriellen Wirkstoff aufweist, wobei das Boratsalz ein Salz der Orthoborsäure H_3BO_3 und/oder der Metaborsäure HBO_2 und/oder von Polyborsäuren $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ ist, und mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



mit R_1 , R_2 , $R_3 = C_1-C_5$ -Alkyl, $R_4 = C_1-C_{20}$ Alkyl oder Benzyl aufweist, wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und $X = \text{Chlorid oder Bromid}$ ist.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen antibakteriellen Additivs ist, dass durch die Verwendung von Boratsalzen die Anzahl und die Menge der im Additiv enthaltenen Wirkstoffe gering gehalten werden kann. Auf diese Weise ist die quantitative Abstimmung mit den sonstigen Bestandteilen der Melaminharzflotte unproblematisch.

Ein weiterer Vorteil eines antibakteriellen Additivs mit mindestens einem Boratsalz und mindestens einer quaternären Ammoniumverbindung ist die synergistische Wirkung der antibakteriellen Wirkstoffe. Dies bedeutet, dass für das Erzielen einer bestimmten antibakteriellen Wirksamkeit bei Verwendung einer Mischung eine geringere Gesamtmenge als bei Verwendung der Einzelkomponenten nötig ist. Des Weiteren sind die eingesetzten Wirkstoffe des Additivs gesundheitlich unbedenklich sind.

25

Darüber hinaus sind sie ohne weitere zusätzliche Arbeitsschritte wie beispielsweise Einkapseln in oder Aufbringen auf ein Trägermaterial mit dem Melaminharz kompatibel. Die Wirkstoffe werden während des Laminatherstellungsprozesses fest in das Melaminharz eingebunden und

ermöglichen somit eine dauerhaft gleichbleibende antibakterielle Eigenschaft der Laminate.

Das erfindungsgemäße Additiv wird insbesondere für Melamin-Formaldehyd- oder 5 Harnstoff/Melamin-Formaldehydharze verwendet.

Weitere vorteilhafte Beispiele für verwendbare Melaminharze sind solche, die durch Kondensation von Melamin oder Mischungen von Harnstoff mit Melamin mit Aldehyden der Kettenlängen C₁-C₁₀ entstehen. Auch Mischungen von Aldehyden 10 dieser Kettenlängen, wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd, Phthalaldehyd, Terephthalaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton oder Ketone, wie beispielsweise Methylethylketon und Diethylketon sind möglich.

15 Beispiele für Melaminharze sind auch solche, die durch Umsetzung mit C₁-C₄-Alkoholen verethert und anschließend gegebenenfalls mit C₄-C₁₈-Alkoholen umgeethert werden. Solche Melaminharze sind beispielsweise in der WO 03/046053 A1 beschrieben.

20 Weiters sind solche Melaminharze möglich, die nach der Veretherung beispielsweise mit Diolen partiell umgeethert und / oder mit Bisepoxiden partiell umgesetzt werden.

Der Vorteil solcher modifizierter Melaminharze ist, dass sie nach 25 thermoplastischen Verarbeitungsmethoden wie beispielsweise Extrusion oder Spritzguss verarbeitet werden können. Mit dem erfindungsgemäßen antibakteriellen Additiv können auf diese Weise Formteile mit antibakteriellen Eigenschaften hergestellt werden.

30 Die Melaminharze können Füllstoffe und Modifikatoren wie beispielsweise Elastifikatoren sowie Härter, Netzmittel, Trennmittel oder sonstige übliche Zusätze enthalten.

Die Boratsalze der Orthoborsäure H_3BO_3 , der Metaborsäure HBO_2 oder von Polyborsäuren $H_{n-2} B_n O_{2n-1}$ werden mangels eines einheitlichen Nomenklatursystems üblicherweise über empirische Formeln beschrieben, beispielsweise über die Anzahl der Kationen und Bor-Atome in der einfachsten 5 stöchiometrischen Einheit. Auch Oxidformeln oder die Namen der entsprechenden Borat-Minerale werden als Beschreibungsmerkmale verwendet.

Bevorzugterweise werden im erfindungsgemäßen Additiv Boratsalze verwendet, die durch folgende Formeln beschrieben werden können:

10

$M_a B_b O_c * d H_2O$ und/oder

$M_a N_a B_b O_c * d H_2O$ wobei

a, a' = 1 oder 2

15 b = 1 bis 8

c = 1 bis 13

d = 0 bis 10

M, N = NH_4 , Na, K, Li, Ca, Mg, Zn und wobei

M, N, a und a' gleich oder verschieden sein können.

20

Mögliche Borate im erfindungsgemäßen Additiv sind beispielsweise

$Na_2B_4O_7 * dH_2O$ mit d = 0, 5 oder 10; $NaBO_2 * dH_2O$ mit d = 2 oder 4;

$NaB_5O_8 * 5H_2O$; $Na_2B_8O_{13} * 4H_2O$; $Ca_2B_6O_{11} * 5H_2O$; $NaCaB_5O_9 * dH_2O$ mit d = 5 oder

8; $LiBO_2 * 8H_2O$; $LiB_5O_8 * 5H_2O$; $Li_2B_4O_7 * 3H_2O$; $K_2B_4O_7 * 4H_2O$; $KB_5O_8 * 4H_2O$;

25 $NH_4B_5O_8 * 4H_2O$; $(NH_4)_2B_4O_7 * 4H_2O$; $Zn_2B_6O_{11} * dH_2O$ mit d = 3,5, 7-7,5, 9;

$ZnB_2O_4 * 2H_2O$.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen

antibakteriellen Additivs ist mindestens ein Boratsalz technisches Zinkborat $ZnO * B_2O_3 * dH_2O$ oder technisches Natriumborat $Na_2O * B_2O_3 * 10H_2O$, wobei das

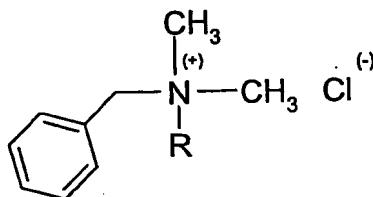
30 technische Zinkborat ≥ 45 Gew% ZnO und ≥ 36 Gew% B_2O_3 aufweist.

Besonders vorteilhaft ist weiteres ein antibakterielles Additiv, welches als einziges Boratsalz technisches Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ aufweist.

Dabei ist es vorteilhaft, wenn die Menge an Boratsalz im Additiv 0,1 bis 3 Gew%, 5 bevorzugt 1 bis 2,5 Gew%, besonders bevorzugt 1,8 bis 2,2 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes beträgt.

Der Vorteil dieser Boratsalze als antibakterielle Wirkstoffe ist, dass mit ihnen besonders gute antibakterielle Eigenschaften im Melaminharz erzielt werden 10 können. Ein weiterer Vorteil dabei ist, dass die dafür benötigte Wirkstoffmenge gering ist. Eine geringe Wirkstoffmenge ist deshalb positiv, weil das Additiv dann technisch leicht handhabbar ist, das heißt, gut mit dem Melaminharz vermischt werden kann.

15 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird als quaternäre Ammoniumverbindung Benzalkoniumchlorid verwendet. Als Benzalkoniumchlorid wird die Substanz Alkylbenzyldimethylammoniumchlorid bezeichnet, wobei R im Verkaufsprodukt nicht einheitlich definiert ist.



20 Benzalkoniumchlorid ist eine auf dem Markt erhältliche Substanz, die sowohl in flüssiger als auch in fester Form angeboten wird. Somit kann je nach den technischen Gegebenheiten wie beispielsweise Viskosität des verwendeten Melaminharzes die optimale Einsatzform gewählt werden.

25 Besonders bevorzugt ist ein antibakterielles Additiv, das eine Mischung aus technischem Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ und/oder technischem Natriumborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot dH_2O$ mit $d = 10$ und Benzalkoniumchlorid aufweist, wobei das Gewichtsverhältnis technisches Zinkborat und/oder technisches Natriumborat : Benzalkoniumchlorid im Melaminharz vorteilhafterweise 2 : 2 : 1 ist.

Weiterhin bevorzugt ist es, wenn die Menge an technischem Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 3,5 H_2O$ und/oder technischem Natriumborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 10 H_2O$ und die Menge an Benzalkoniumchlorid im Additiv 0,1 bis 1 Gew%, bevorzugt 0,2 bis 0,6 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.

5

Mit einem solchen Additiv ist eine sehr gute antibakterielle Wirksamkeit bei gleichzeitig sehr guter technischer Verarbeitbarkeit während der Laminatherstellung gegeben. Beim Imprägnieren eines Flächengebildes mit einem das Additiv enthaltenden antibakteriellen Melaminharz ist entscheidend, dass sich die im Melaminharz enthaltenen antibakteriellen Wirkstoffe des Additivs gleichmäßig auf dem Flächengebilde verteilen. Dies wird bei einer Ausführungsform, in der das Melaminharz eine Mischung von Zinkborat und / oder Natriumborat und Benzalkoniumchlorid enthält, besonders gut erreicht.

10

15

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein antibakterielles Melaminharz, das ein erfindungsgemäßes antibakterielles Additiv enthält sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen antibakteriellen Melaminharzes.

20

25

Bei der Herstellung des erfindungsgemäßigen antibakteriellen Melaminharzes wird ein in gelöster Form vorliegendes Melaminharz mit üblichen Mischvorrichtungen wie beispielsweise Rührern mit dem erfindungsgemäßigen antibakteriellen Additiv vermischt. Dabei ist es wichtig, dass die Mischung aus antibakteriellem Additiv und Melaminharz gut gerührt wird, sodass eine möglichst gleichmäßige antibakterielle Melaminharzsuspension erhalten wird, in welcher die Teilchen andauernd in Schweben gehalten werden.

Üblicherweise liegt das Melaminharz, dem das Additiv zugemischt wird, als wässrige oder alkoholische Lösung vor.

30

Das Additiv kann dem Melaminharz in fester und/ oder flüssiger Form zugemischt werden. Es ist möglich, die einzelnen Additivbestandteile individuell oder als Mischung der Bestandteile zuzugeben. Das im Additiv enthaltene Boratsalz kann

gemeinsam mit und/oder nach und/oder vor der gegebenenfalls enthaltenen quaternären Ammoniumverbindung dem Melaminharz zugemischt werden. Nach der Additivzugabe kann gegebenenfalls der Härter als letzte Komponente dem Melaminharz zugegeben werden.

5

Es wird ein antibakterielles Melaminharz in suspendierter Form erhalten, welches anschließend direkt, beispielsweise für die Laminatherstellung, weiterverarbeitet oder, beispielsweise durch Sprühtrocknen, in die Form eines Festharzes überführt und zu einem späteren Zeitpunkt seiner weiteren Verarbeitung zugeführt werden

10 kann.

Bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei welcher das antibakterielle Additiv während der Melaminharzsynthese zugemischt wird. In diesem Fall wird das bei der Melaminharzsynthese erhaltene Melaminharzvorkondensat abgekühlt und anschließend mit dem Additiv vermischt.

15

Vorteilhaft dabei ist, dass direkt aus den Rohstoffen für die Harzsynthese ohne zusätzlichen Zwischenisolierungsschritt des Melaminharzes ein antibakterielles Melaminharz hergestellt werden kann.

20

Weiter bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei welcher das antibakterielle Additiv dem Melaminharz nach der Melaminharzsynthese zugemischt wird. In diesem Fall kann das Melaminharz als Flüssigharz in gelöster Form oder als Festharz vorliegen. Liegt es als Festharz vor, wird es vor dem Vermischen mit dem Additiv in die gelöste Form überführt.

25

Bei dieser Ausführungsform ist vorteilhaft, dass jedes beliebige auf dem Markt erhältliche Melaminharz durch einfaches Vermischen mit dem erfindungsgemäßen Additiv in ein antibakterielles Melaminharz überführt werden kann.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein antibakterielles Laminat enthaltend ein antibakterielles Melaminharz sowie ein Verfahren zur Herstellung eines solchen antibakteriellen Laminates.

Für die Laminatherstellung wird mindestens ein trockenes saugfähiges Flächengebilde mit dem antibakteriellen Melaminharz imprägniert.

Das saugfähige Flächengebilde liegt beispielsweise in Form von Papier, Pappe, Gewebe oder Vlies, Holzfurnieren, Holzfaserplatten oder Holzspanplatten vor, es
5 enthält bevorzugt Cellulose und / oder Lignocellulose.

Das für die Laminatherstellung verwendete antibakterielle Melaminharz kann als Festharz oder als Flüssigharz vorliegen, üblicherweise wird es in Form einer wässrigen Lösung zur Laminatherstellung eingesetzt. Es kann weitere

10 Zusatzstoffe wie beispielsweise Netz- oder Trennmittel, Plastifikatoren und Härter sowie sonstige übliche Zusätze enthalten.

Der Auftrag an antibakteriellem Melaminharz, bezogen auf das ursprünglich eingesetzte Flächengebilde beträgt üblicherweise 110 bis 130 Gew%.

15 Dabei wird ein antibakterielles Flächengebilde erhalten, welches vor der weiteren Verarbeitung getrocknet wird.

20 Das getrocknete antibakterielle Flächengebilde wird anschließend mit mindestens einem harzimprägnierten Flächengebilde als Zwischenschicht oder mit einem Trägermaterial wie beispielsweise Pressspanplatten bei üblichen Druck- und Temperaturbedingungen zu einem Laminat verpresst und dabei vollständig ausgehärtet.

25 Das so erhaltene antibakterielle Laminat weist neben den für Melaminharz-Lamine typischen exzellenten Werkstoff- und Oberflächeneigenschaften ausgezeichnete dauerhafte antibakterielle Eigenschaften auf.

30 Durch die antibakterielle Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Melaminharze gegen ein sehr breites Bakterienspektrum und sehr aggressive Bakterienkulturen bieten sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise können aus thermoplastisch verarbeitbaren Melaminharzen antibakterielle Formteile

hergestellt werden. Weiterhin können antibakterielle Pressmassen hergestellt werden. Darüber hinaus bieten die aus den Harzen hergestellten antibakteriellen Laminate vielfältige Anwendungsmöglichkeiten. So können sie für Möbeloberflächen oder Fußböden in allen Bereichen eingesetzt werden, wo 5 besonderer Wert auf hygienische Bedingungen gelegt wird wie beispielsweise in Bad, Küche oder auch in Krankenhäusern.

Beispiel 1:

Herstellung des antibakteriellen Melamin Formaldehyd Harzes

10 500 g Melamin/Formaldehyd Harz (Agrolinz Melamin Italia) werden in 500 g Wasser gelöst, anschließend werden 3 g des Netzmittels Melpan NU02MF und 5 g des Härters Melpan A462 (herkömmliche Netz- und Trennmittel der Firma Agrolinz Melamin Italia) zugefügt. Diese wässrige Aminoplastvorkondensat - Mischung wird gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wird.
15 Zu dieser Melaminharzlösung werden anschließend

- bei der Probe D 10 g technisches Zinkborat und
- bei der Probe E 2,5 g technisches Zinkborat, 2,5 g technisches Natriumborat und 1,25 g Benzalkoniumchlorid zugemischt

und 10 min gerührt bis eine homogene Suspension entsteht.

20 **Herstellung des antibakteriellen Laminates**
Mit dieser Suspension des antibakteriellen Melaminharzes wird ein weisses Dekorpapier (Dichte 80 g/m²) imprägniert. Das imprägnierte Dekorpapier wird anschließend 1 Stunde an der Luft, dann für 90 sec lang bei 120°C im 25 Trockenschrank bis zu einer Restfeuchte von etwa 7-8 Gew% getrocknet. Diese einmalige Imprägnierung ergab einen Gesamtharzauftrag von ca. 120-130 Gew% bezogen auf die Masse des ursprünglich eingesetzten trockenen weißen Dekorpapiers.
Dieses mit antibakteriellem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierte Dekorpapier 30 wird mit vier Lagen eines mit einem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierten Kraftkernpapiers und eines ebenfalls mit einem Melamin/Formaldehyd Harz imprägnierten Gegenzugpapiers zu einem Mehrschichtlaminat verpresst. Dabei

werden folgende Pressbedingungen angewandt: Pressdauer 2 min, Presstemperatur 150°C, Pressdruck 80 kg/cm², Rückkühlung auf 70°C. Das so erhaltene antibakterielle Laminat weist eine glänzende und transparente Oberfläche auf.

5

Untersuchung der antibakteriellen Wirkung

Als Maß für die antibakterielle Wirkung wird die Resistenz von Gram positiven und Gram negativen Bakterien untersucht. Die antimikrobielle Aktivität vom antibakteriellen Melamin/Formaldehyd Harz über einen Zeitraum von 24 Stunden wurde zunächst an dreizehn Bakterienarten und einer Hefe getestet. Die Bakterienarten waren *Escherichia coli* 14, *Klebsiella pneumoniae* 13, *Proteus vulgaris* 14, *Salmonella typhi* 1, *Staphylococcus aureus* 5, *Enterococcus faecalis* 1, *Streptococcus pyogenes* A22, *Pseudomonas aeruginosa*, *Staphylococcus saprophyticus*, *Staphylococcus haemolyticus*, *Pseudomonas fluorescens*, *Staphylococcus epidermidis*, *Vibrio parahaemolyticus*. Die Hefe war *Candida albicans* 494-Art.

10

Die in dieser antimikrobiischen Untersuchung verwendeten Bakterienarten waren aus menschlichen Infektionen isoliert worden.

15

Zur Untersuchung der antimikrobiellen Aktivität wurde die Folienkontaktmethode in der modifizierten Form verwendet. Jede Probe wurde in einer trypischen Sojabrühre gezüchtet, um eine Mikrobenzahl von 10⁹ koloniebildenden Einheiten (colony-forming units CFUs) pro ml zu erreichen. Anschließend wurden diese Kulturen mit sterilen Phosphatpuffern verdünnt, um Testkulturen von etwa 10⁵ CFUs/ml zu gewinnen. Vergleichbare Mengen der verdünnten Brühkulturen wurden anschließend auf die folgenden Proben aufgegeben:

- 1) Nährstoffagar in einer Petrischale (Kontrollmuster)
- 2) Standard Melaminharz Probe A (enthält kein antibakterielles Additiv)
- 3) Antibakterielles Melamin/Formaldehyd Harz Probe D
- 4) Antibakterielles Melamin/Formaldehyd Harz Probe E

20

Nach 0, 4, 8 und 24 Stunden wurden die Proben der aufgetragenen Kulturen entfernt, nacheinander im Verhältnis 1:10, 1:100 und 1:1000 verdünnt und anschließend auf Mueller Hinton Agar (DIFCO) und Sabouraud-Dextrose-Agar

(nur bei *Candida albicans*) platziert, um die Reduktion der lebensfähigen Bakterien als CFUs zu bestimmen.

Ergebnisse

5 Die Ergebnisse der antibakteriellen Wirkung der additivierten Melamin/Formaldehyd Harze für Bakterien *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli* sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Es sind die Proben D und E dargestellt, wobei die Probe D Zinkborat und die Probe E Zinkborat, Natriumborat und Benzalkoniumchlorid als antibakterielle Wirkstoffe enthält.

10 Aus den Abbildungen 1 und 2 ist ersichtlich, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Borate als antibakterielle Additive (Proben D und E) eine deutlich raschere Abnahme der Bakterienkonzentration im Melamin/Formaldehyd Harz auftritt als dies im nicht-additivierten Melamin/Formaldehyd Harz (Standard MF Harz A) der Fall ist.

15 Dies gilt wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, für verschiedene Bakterienarten wie beispielsweise *Staphylococcus aureus* und *Escherichia coli*.

In den Abbildungen 3 bis 10 ist die antibakterielle Wirkung der Additive in Probe E gegen unterschiedlichste Bakterienarten dargestellt.

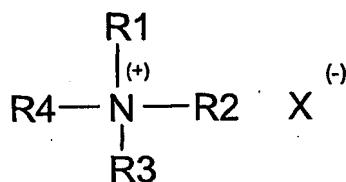
20 Die Probe E wurde nach derselben Methode, wie in Beispiel 1 unter „Herstellung des antibakteriellen Melamin Formaldehyd Harzes“ beschrieben, hergestellt. Der einzige Unterschied bestand darin, dass der Härter als letzte Komponente, das heißt nach der Zugabe des Additivs, dem Melaminharz zugefügt wird.

25 Es ist ersichtlich, dass das erfindungsgemäße Additiv bei allen Bakterienarten zu einer raschen Abnahme der Bakterienkonzentration gegenüber einem nicht mit dem Additiv behandelten Melamin/Formaldehyd Harz führt.

Patentansprüche

1. Antibakterielles Additiv für Melaminharze, insbesondere für Melamin-Formaldehyd oder Melamin/Harnstoff-Formaldehydharze, dadurch gekennzeichnet, dass es

- 5 - mindestens ein Boratsalz als antibakteriellen Wirkstoff aufweist, wobei das Boratsalz ein Salz der Orthoborsäure H_3BO_3 und/oder der Metaborsäure HBO_2 und/oder von Polyborsäuren $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ ist, und
- mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung der Formel



10

mit R_1 , R_2 , $R_3 = C_1-C_5$ -Alkyl, $R_4 = C_1-C_{20}$ Alkyl oder Benzyl aufweist und wobei R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sein können und $X = \text{Chlorid oder Bromid}$ ist.

15

2. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharze durch Kondensation von Melamin oder Mischungen von Harnstoff mit Melamin mit

20 Aldehyden oder Mischungen von Aldehyden wie beispielsweise Formaldehyd, Acetaldehyd, Trimethylolacetaldehyd, Acrolein, Benzaldehyd, Furfural, Glyoxal, Glutaraldehyd, Phthalaldehyd, Terephthalaldehyd, Isobutyraldehyd, Aceton oder Ketonen wie beispielsweise Methylethyketon und Diethylketon entstehen.

25

3. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Melaminharze durch Umsetzung mit C_1-C_4 -Alkoholen verethert und/oder verethert und anschließend mit C_4-C_{18} - Alkoholen und/oder Diolen umgeethert und/oder verethert und mit Bisepoxiden partiell umgesetzt

30

werden.

4. Antibakterielles Additiv für Melaminharze nach einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Boratsalz durch folgende Formel beschrieben werden kann

$M_a B_b O_c * d H_2O$ und/oder

$M_a N_{a'} B_b O_c * d H_2O$ wobei

10 a, $a' = 1$ oder 2

b = 1 bis 8

c = 1 bis 13

d = 0 bis 10

M, N = NH_4 , Na, K, Li, Ca, Mg, Zn und wobei

15 M, N, a und a' gleich oder verschieden sein können.

5. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Boratsalz $Na_2B_4O_7 * dH_2O$ mit d = 0, 5 oder 10; $NaBO_2 * dH_2O$ mit d = 2 oder 4;

20 $NaB_5O_8 * 5H_2O$; $Na_2B_8O_{13} * 4H_2O$; $Ca_2B_6O_{11} * 5H_2O$; $NaCaB_5O_9 * dH_2O$ mit d = 5 oder 8; $LiBO_2 * 8 H_2O$; $LiB_5O_8 * 5H_2O$; $Li_2B_4O_7 * 3H_2O$; $K_2B_4O_7 * 4H_2O$; $KB_5O_8 * 4H_2O$; $NH_4B_5O_8 * 4H_2O$; $(NH_4)_2B_4O_7 * 4H_2O$; $Zn_2B_6O_{11} * dH_2O$ mit d = 3,5, 7-7,5, 9 und/oder $ZnB_2O_4 * 2H_2O$ ist.

25 6. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens ein Boratsalz technisches Zinkborat $ZnO * B_2O_3 * d H_2O$ mit ≥ 45 Gew% ZnO und ≥ 36 Gew% B_2O_3 oder technisches Natriumborat $Na_2O * B_2O_3 * 10 H_2O$ mit ist.

30 7. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass es als einziges Boratsalz technisches Zinkborat $ZnO * B_2O_3 * d H_2O$ aufweist.

8. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 0,1 bis 3 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.
- 5 9. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 1 bis 2, 5 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.
- 10 10. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der Ansprüche 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an Boratsalz 1,8 bis 2,2 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.
- 15 11. Antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eine quaternäre Ammoniumverbindung Benzalkoniumchlorid ist.
- 20 12. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 11 **dadurch gekennzeichnet**, dass es technisches Zinkborat $ZnO \cdot B_2O_3 \cdot d H_2O$ und/oder technisches Natriumborat $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot d H_2O$ mit $d = 10$ und Benzalkoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 2 : 2 : 1 aufweist.
- 25 13. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an technischem Zinkborat und/ oder technischem Natriumborat und Benzalkoniumchlorid 0,1 bis 1 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.
- 30 14. Antibakterielles Additiv nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an technischem Zinkborat und/oder technischem Natriumborat und Benzalkoniumchlorid 0,2 bis 0,6 Gew%, bezogen auf die Menge des festen Melaminharzes, ist.
15. Antibakterielles Melaminharz enthaltend ein antibakterielles Additiv nach mindestens einem der vorher genannten Ansprüche.

16. Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Melaminharzes nach

Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

5 dass ein antibakterielles Additiv nach einem der Ansprüche 1 bis 14 mit einem in gelöster Form vorliegenden Melaminharz vermischt wird, wobei das Additiv dem Melaminharz in fester und/oder flüssiger Form zugemischt wird und wobei ein antibakterielles Melaminharz in suspendierter Form erhalten wird, welches anschließend direkt oder nach Überführung in ein 10 Festharz zu einem späteren Zeitpunkt weiterverarbeitet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass das

15 antibakterielle Additiv während der Melaminharzsynthese nach Abkühlen des bei der Melaminharzsynthese erhaltenen Melaminharzvorkondensates zugemischt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass das

20 antibakterielle Additiv nach der Melaminharzsynthese zugemischt wird, wobei das Zumischen zu einem als Flüssigharz in gelöster Form vorliegenden Melaminharz erfolgt oder bei Vorliegen eines Festharzes das Zumischen nach Überführung des Festharzes in die gelöste Form erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**,

25 dass das im Additiv enthaltene Boratsalz gemeinsam mit und/oder nach und/oder vor der quaternären Ammoniumverbindung mit dem Melaminharz vermischt wird.

20. Antibakterielles Laminat enthaltend ein antibakterielles Melaminharz nach

Anspruch 15.

30

21. Verfahren zur Herstellung eines antibakteriellen Laminates nach Anspruch 20, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- a. ein trockenes saugfähiges Flächengebilde mit dem in gelöster Form vorliegenden antibakteriellen Melaminharz imprägniert wird,
- b. das so erhaltene antibakterielle Flächengebilde getrocknet wird und
- c. das getrocknete antibakterielle Flächengebilde mit einer oder mehrerer harzimprägnierter Zwischenschichten oder einem Trägermaterial zu einem Laminat verpresst und vollständig ausgehärtet wird.

5

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Melaminharz weitere Zusatzstoffe wie beispielsweise Netz- oder Trennmittel, Plastifikatoren und Härter sowie sonstige übliche Zusätze enthält.

10

23. Verwendung eines antibakteriellen Laminates nach Anspruch 20 für Oberflächen und Fußböden.

15

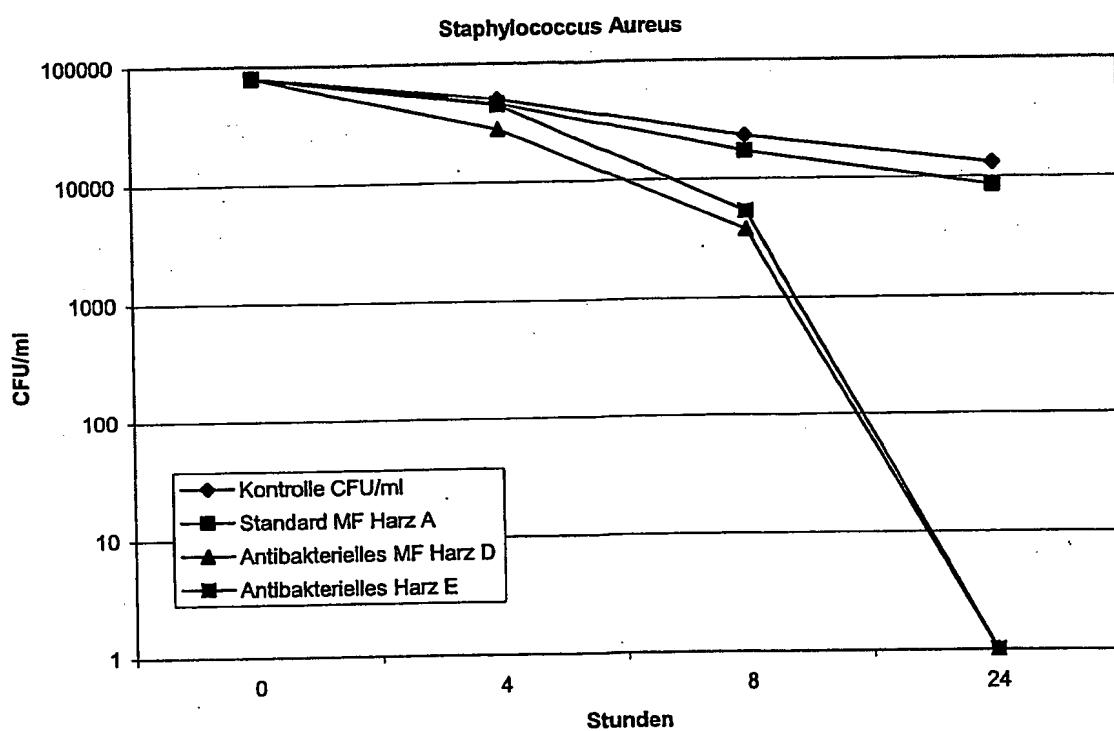
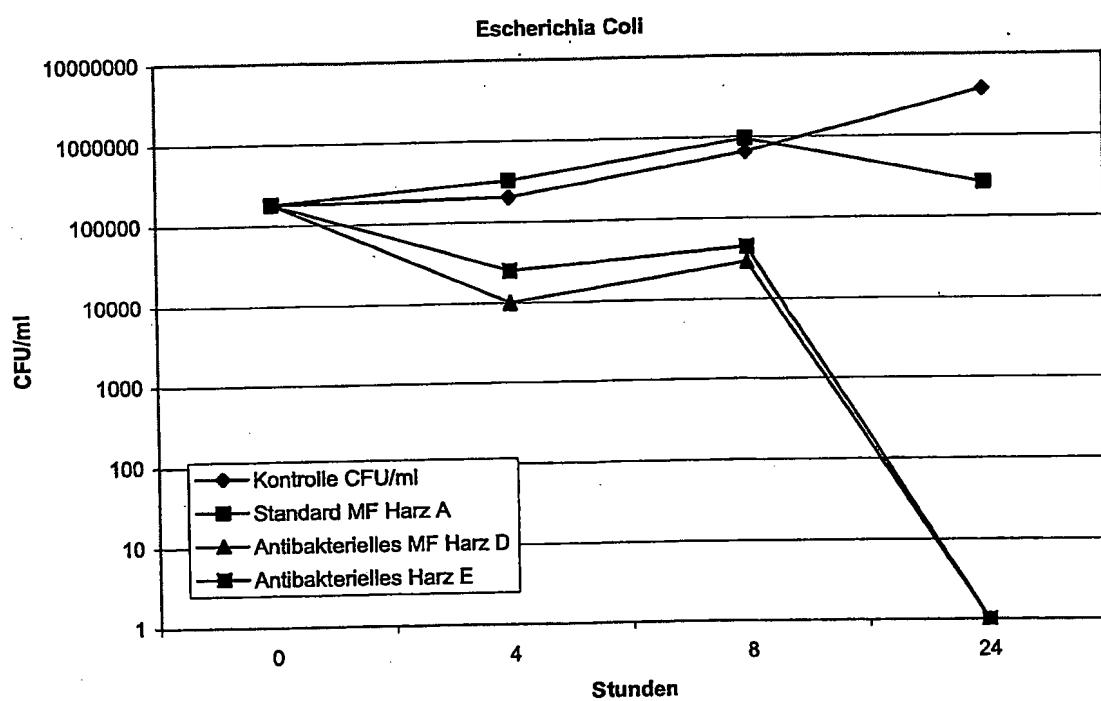
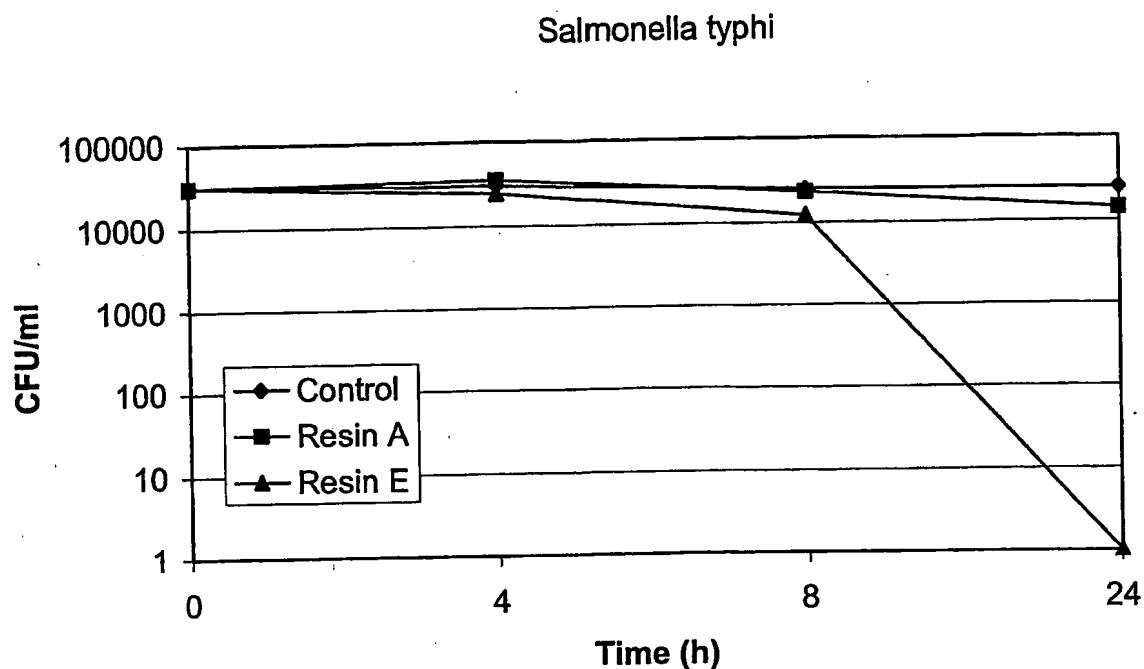
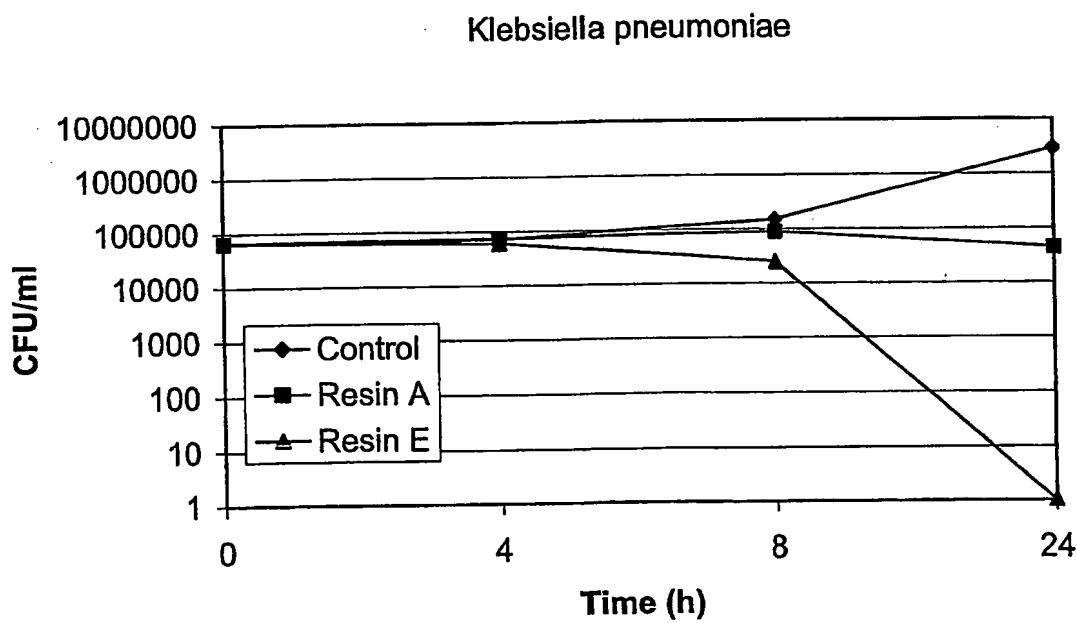


Abbildung 1: Antibakterielle Wirkung gegen *Staphylococcus aureus*

2/6

Abbildung 2: Antibakterielle Wirkung gegen *Escherichia coli*

3/6

Abbildung 3: Antibakterielle Wirkung gegen *Salmonella typhi*Abbildung 4: Antibakterielle Wirkung gegen *Klebsiella pneumoniae*

4/6

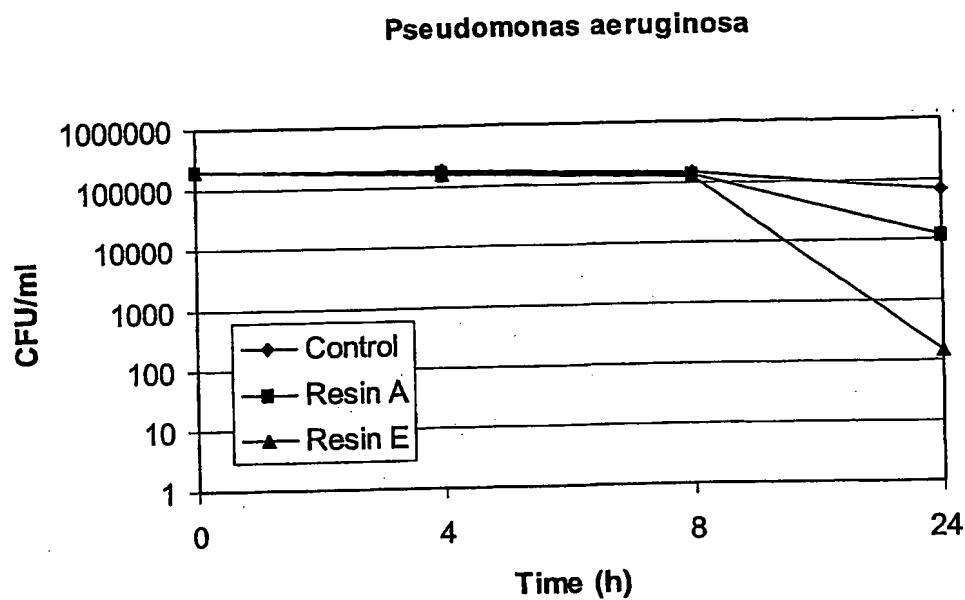


Abbildung 5: Antibakterielle Wirkung gegen *Pseudomonas aeruginosa*

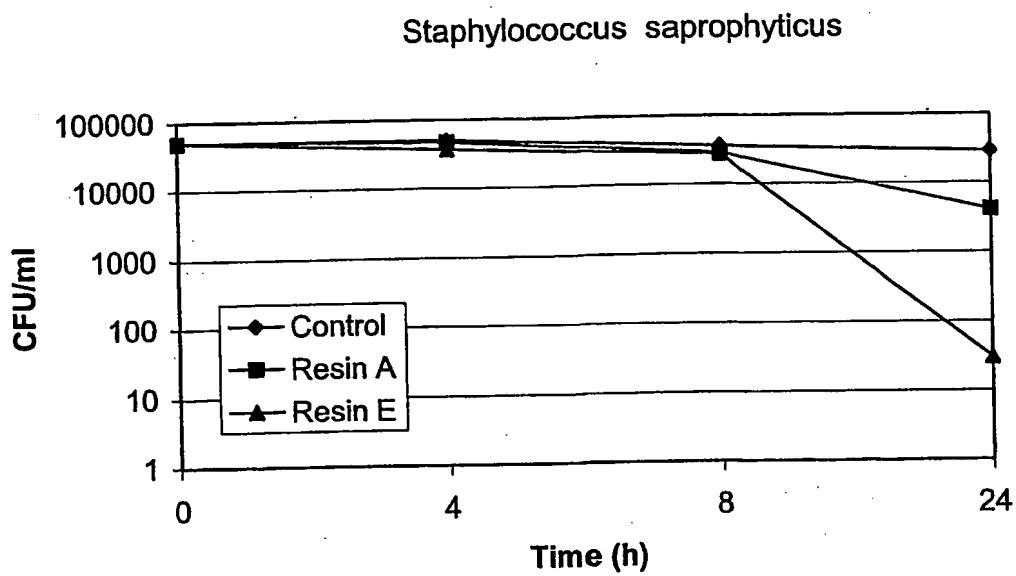


Abbildung 6: Antibakterielle Wirkung gegen *Staphylococcus saprophyticus*

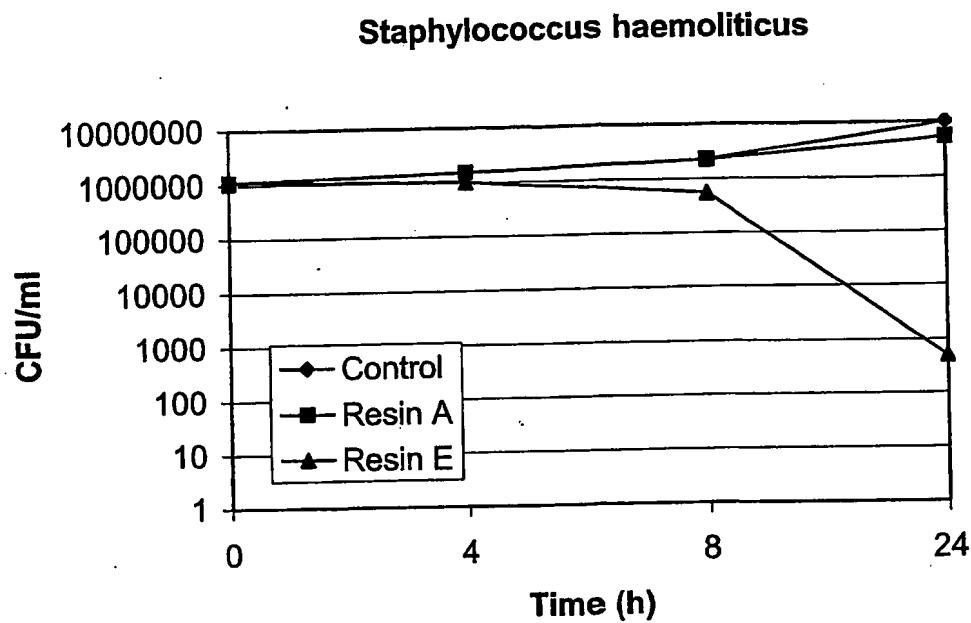


Abbildung 7: Antibakterielle Wirkung gegen *Staphylococcus haemoliticus*

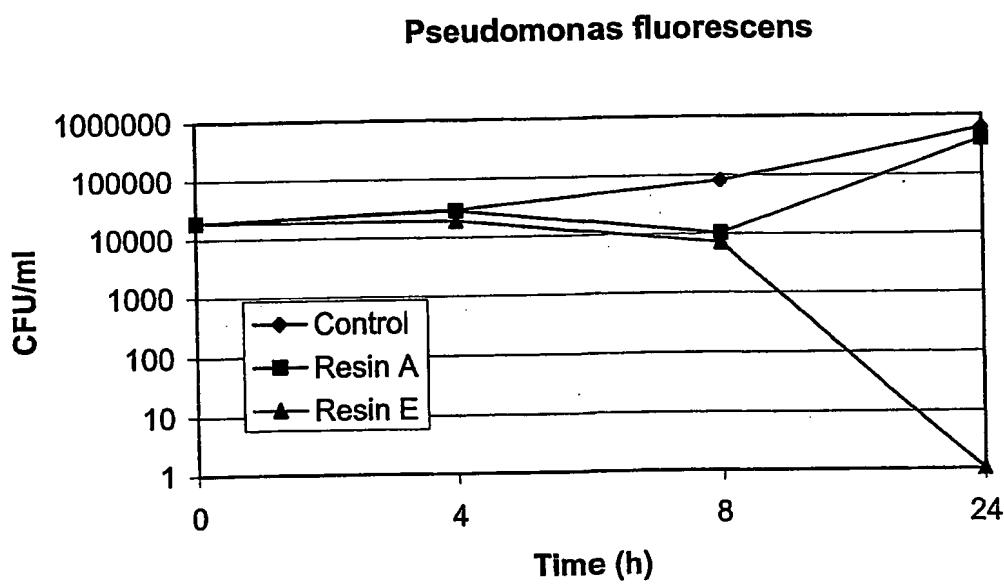
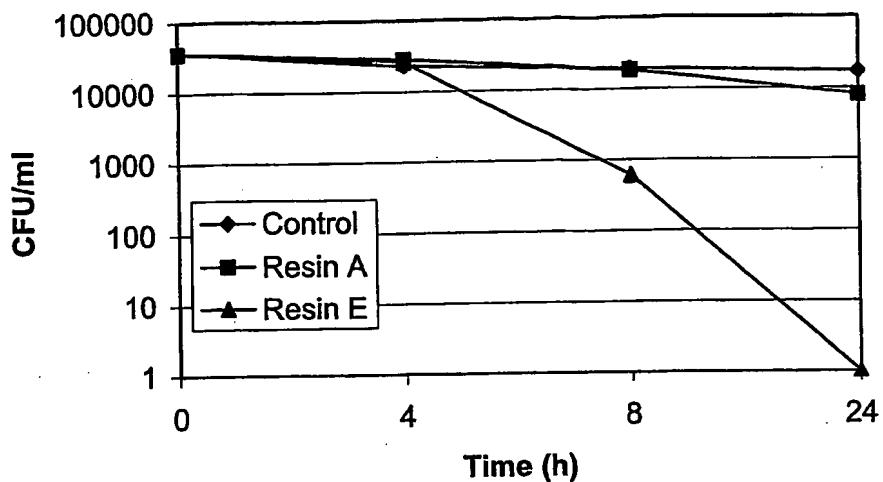
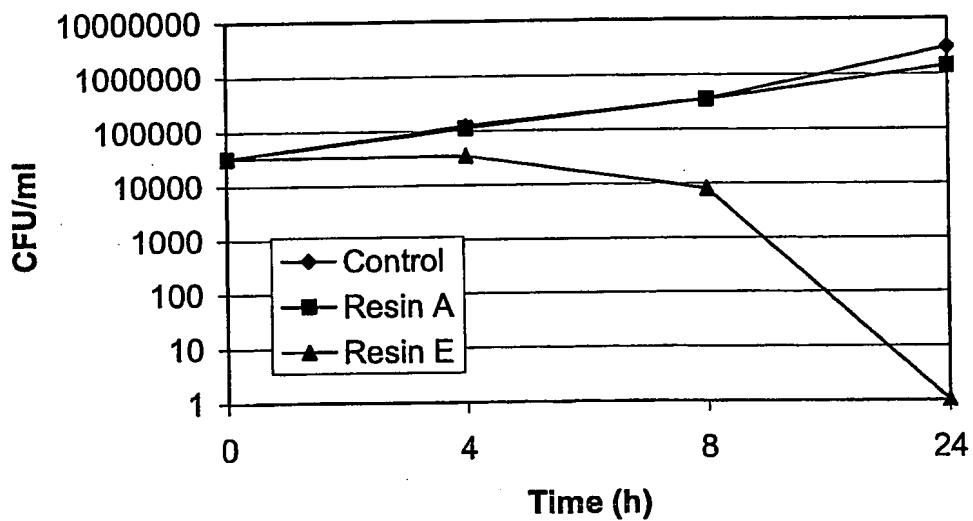


Abbildung 8: Antibakterielle Wirkung gegen *Pseudomonas fluorescens*

Staphylococcus epidermidisAbbildung 9: Antibakterielle Wirkung gegen *Staphylococcus epidermidis****Vibrio parahaemoliticus***Abbildung 10: Antibakterielle Wirkung gegen *Vibrio parahaemoliticus*

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 A01N59/14 A01N59/16 A61L2/16 C08K3/38 C08K5/19
 C08G14/10
 // (A01N59/16, 33:12), (A01N59/16, 33:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 A01N A61L C08K C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-113947 XP002321443 & JP 09 001508 A (RENTOKIL LTD) 7 January 1997 (1997-01-07) abstract -----	1-6,8-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198350 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1983-841250 XP002321444 & JP 58 189104 A (KAO CORP) 4 November 1983 (1983-11-04) abstract -----	1-6,8-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 March 2005

30/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Klaver, J

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198921 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1989-153902 XP002321445 & JP 01 093506 A (KATO Y) 12 April 1989 (1989-04-12) abstract -----	1-6,8-11
X	WO 01/76366 A (NOVAPHARM RESEARCH PTY LTD; SAVA, ALEX; KRITZLER, STEVEN) 18 October 2001 (2001-10-18) page 4, lines 22-26 page 6, line 25 - page 7, line 5 page 8, lines 24,25; examples 1,2 page 16, lines 2-5 -----	1-6,8-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1996-073680 XP002321446 & JP 07 329265 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 19 December 1995 (1995-12-19) cited in the application abstract -----	1-23
Y	EP 1 205 439 A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS LTD) 15 May 2002 (2002-05-15) paragraphs '0002!', '0003!', '0008!', '0046! - '0048!, '0051!, '0090! -----	1-23
Y	EP 0 009 006 A (CIBA-GEIGY AG) 19 March 1980 (1980-03-19) page 1, paragraph 1 page 2, paragraph 4 page 4, paragraph 2; examples 1,2 -----	1-23
Y	WO 03/009827 A (MICROBAN PRODUCTS COMPANY; HANRAHAN, WILLIAM, D; ONG, IVAN, W; PARIANO) 6 February 2003 (2003-02-06) cited in the application page 3, paragraph 3 page 4, paragraph 4 -----	1-23

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 9001508	A	07-01-1997	NONE		
JP 58189104	A	04-11-1983	NONE		
JP 1093506	A	12-04-1989	JP	2506125 B2	12-06-1996
WO 0176366	A	18-10-2001	WO	0176366 A1	18-10-2001
			AU	4623601 A	23-10-2001
			BR	0110144 A	07-01-2003
			CA	2403919 A1	18-10-2001
			CN	1441636 A	10-09-2003
			EP	1274304 A1	15-01-2003
			JP	2003529612 T	07-10-2003
			NZ	521494 A	27-08-2004
			US	2003165402 A1	04-09-2003
JP 7329265	A	19-12-1995	NONE		
EP 1205439	A	15-05-2002	JP	2001192567 A	17-07-2001
			EP	1205439 A1	15-05-2002
			US	2003030042 A1	13-02-2003
			CN	1364142 A	14-08-2002
			WO	0151418 A1	19-07-2001
EP 0009006	A	19-03-1980	CA	1134525 A1	26-10-1982
			DE	2962517 D1	27-05-1982
			EP	0009006 A1	19-03-1980
			ES	483909 A1	16-04-1980
			JP	55038888 A	18-03-1980
			JP	62035403 B	01-08-1987
			US	4229557 A	21-10-1980
WO 03009827	A	06-02-2003	CA	2452717 A1	06-02-2003
			EP	1408928 A1	21-04-2004
			MX	PA03012038 A	03-06-2004
			WO	03009827 A1	06-02-2003

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 A01N59/14 A01N59/16 A61L2/16 C08K3/38 C08K5/19
 C08G14/10
 //((A01N59/16,33:12),(A01N59/16,33:12))

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N A61L C08K C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199711 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1997-113947 XP002321443 & JP 09 001508 A (RENTOKIL LTD) 7. Januar 1997 (1997-01-07) Zusammenfassung -----	1-6,8-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198350 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class C03, AN 1983-841250 XP002321444 & JP 58 189104 A (KAO CORP) 4. November 1983 (1983-11-04) Zusammenfassung ----- -/-	1-6,8-11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. März 2005

30/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Klaver, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198921 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A87, AN 1989-153902 XP002321445 & JP 01 093506 A (KATO Y) 12. April 1989 (1989-04-12) Zusammenfassung -----	1-6,8-11
X	WO 01/76366 A (NOVAPHARM RESEARCH PTY LTD; SAVA, ALEX; KRITZLER, STEVEN) 18. Oktober 2001 (2001-10-18) Seite 4, Zeilen 22-26 Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 5 Seite 8, Zeilen 24,25; Beispiele 1,2 Seite 16, Zeilen 2-5 -----	1-6,8-11
Y	DATABASE WPI Section Ch, Week 199608 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A21, AN 1996-073680 XP002321446 & JP 07 329265 A (NITTO BOSEKI CO LTD) 19. Dezember 1995 (1995-12-19) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung -----	1-23
Y	EP 1 205 439 A (MIZUSAWA INDUSTRIAL CHEMICALS LTD) 15. Mai 2002 (2002-05-15) Absätze '0002!, '0003!, '0008!, '0046! - '0048!, '0051!, '0090! -----	1-23
Y	EP 0 009 006 A (CIBA-GEIGY AG) 19. März 1980 (1980-03-19) Seite 1, Absatz 1 Seite 2, Absatz 4 Seite 4, Absatz 2; Beispiele 1,2 -----	1-23
Y	WO 03/009827 A (MICROBAN PRODUCTS COMPANY; HANRAHAN, WILLIAM, D; ONG, IVAN, W; PARIANO) 6. Februar 2003 (2003-02-06) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 3 Seite 4, Absatz 4 -----	1-23

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 9001508	A	07-01-1997	KEINE		
JP 58189104	A	04-11-1983	KEINE		
JP 1093506	A	12-04-1989	JP	2506125 B2	12-06-1996
WO 0176366	A	18-10-2001	WO	0176366 A1	18-10-2001
			AU	4623601 A	23-10-2001
			BR	0110144 A	07-01-2003
			CA	2403919 A1	18-10-2001
			CN	1441636 A	10-09-2003
			EP	1274304 A1	15-01-2003
			JP	2003529612 T	07-10-2003
			NZ	521494 A	27-08-2004
			US	2003165402 A1	04-09-2003
JP 7329265	A	19-12-1995	KEINE		
EP 1205439	A	15-05-2002	JP	2001192567 A	17-07-2001
			EP	1205439 A1	15-05-2002
			US	2003030042 A1	13-02-2003
			CN	1364142 A	14-08-2002
			WO	0151418 A1	19-07-2001
EP 0009006	A	19-03-1980	CA	1134525 A1	26-10-1982
			DE	2962517 D1	27-05-1982
			EP	0009006 A1	19-03-1980
			ES	483909 A1	16-04-1980
			JP	55038888 A	18-03-1980
			JP	62035403 B	01-08-1987
			US	4229557 A	21-10-1980
WO 03009827	A	06-02-2003	CA	2452717 A1	06-02-2003
			EP	1408928 A1	21-04-2004
			MX	PA03012038 A	03-06-2004
			WO	03009827 A1	06-02-2003